

09/914653
PCT/JP00/01567

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 09 MAY 2000 14:00
WIPO PCT

JP00/01567

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 4月 2日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第096195号

出願人
Applicant(s):

日本化薬株式会社

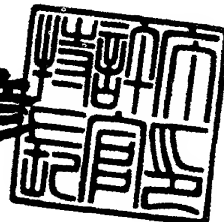
(4)

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月17日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3017496

【書類名】 特許願
【整理番号】 NKS1755
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 59/40
【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区志茂 3-33-5 プラザ赤羽 203

【氏名】 森 哲

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町 2-336

【氏名】 松尾 雄一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都板橋区赤塚 3-31-9

【氏名】 小柳 敬夫

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県取手市井野台 4-6-32

【氏名】 横島 実

【特許出願人】

【識別番号】 000004086

【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

【代表者】 中村 輝夫

【電話番号】 03-3237-5234

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010319

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

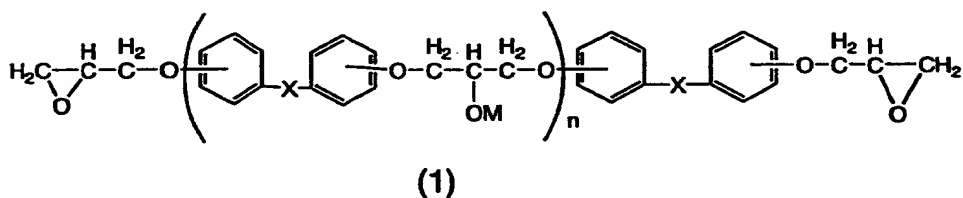
【発明の名称】樹脂組成物、ソルダーレジスト樹脂組成物及びこれらの硬化物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 分子中に 2 つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (a) とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) と多塩基酸無水物 (c-1) との反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (A) 及び、ポリオール化合物 (d) と分子中に少なくとも 2 個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物 (c-2) とポリイソシアネート化合物 (e) とエチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物 (f) を反応させて得られるウレタンオリゴマー (B) を含有する樹脂組成物。

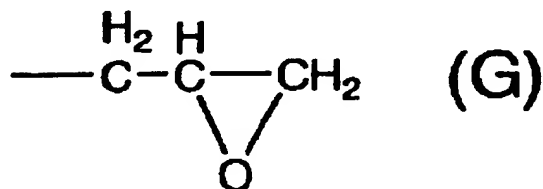
【請求項 2】 1 分子中に 2 つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (a) が式 (1)

【化 1】



(式 (1) 中、X は $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ であり、n は 1 以上の整数であり、M は水素原子又は下記式 (G) を示す。

【化 2】



但し、n が 1 の場合 M は式 (G) を示し、n が 1 より大きい場合、M の少なくとも 1 個は式 (G) を示し残りは水素原子を示す。)

で表されるエポキシ樹脂 (a) である請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 ウレタンオリゴマー (B) の構成成分である分子中に少なくとも 2

個の無水物基を有する多塩基酸無水物 (c-2) の酸価が 200~1500 mg KOH/g である請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】ウレタンオリゴマー (B) の重量平均分子量が、1,000~10,000 である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】ウレタンオリゴマー (B) の酸価が 1~200 mg KOH/g である請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】反応性希釈剤 (C) を含有する請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】光重合開始剤 (D) を含有する請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】熱硬化成分 (E) を含有する請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物

【請求項 9】プリント配線板のソルダーレジスト用または層間絶縁層用である請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 10】請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物の硬化物。

【請求項 11】請求項 10 に記載の硬化物の層を有する物品。

【請求項 12】プリント配線板である請求項 11 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (A) とウレタンオリゴマー (B) を含有し、プリント配線板用樹脂組成物として有用な樹脂組成物及びその硬化物に関する。更に詳細には、フレキシブルプリント配線板用ソルダーレジスト、メッキレジスト、多層プリント配線板用層間電気絶縁材料として有用な、現像性に優れ、その硬化皮膜が、密着性、可撓性 (屈曲性)、半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性等に優れた硬化物を与える樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】

基板上にスクリーン印刷などの方法によって形成した配線（回路）パターンを外部環境から保護したり、電子部品をプリント配線板に表面実装する際に行われるはんだ付け工程において、不必要な部分にはんだが付着しないように保護するために、カバーコートもしくはソルダーマスクと呼ばれる保護層をプリント配線板上に被覆することが行われている。従来、かかる用途に使用されるソルダーレジストインキとしては、主として多官能エポキシ樹脂系のものが使用されてきたが、得られる硬化膜は耐熱性は良好であるが可撓性が低いという問題があった。従って、このようなソルダーレジストインキは、硬化膜の可撓性（屈曲性）が要求されないリジット板のその用途が限定され、近年使用されることが多くなってきたフレキシブルプリント配線板（FPC）への使用は困難である。

【0003】

前記のような事情から、近時、可撓性を有するレジストインキとして数多くの提案がなされている。例えば、特開平 2 - 2 6 9 1 6 6 号にはポリパラバン酸、エポキシ樹脂及び極性溶媒からなる熱硬化型のソルダーレジストインキが、また特開平 6 - 4 1 4 8 5 号にはポリパラバン酸とフェノキシ樹脂を必須成分とする熱乾燥型のソルダーレジストインキが提案されている。しかしながら、これらのソルダーレジストは、スクリーン印刷によってレジストパターンを形成するものであるため、スクリーンの線幅等が制限されるなど、今日の高密度化に伴う微細な画像形成への対応は困難である。このため近年においては、特開平 2 - 1 7 3 7 4 9 号、特開平 2 - 1 7 3 7 5 0 号、特開平 2 - 1 7 3 7 5 1 号等にみられるような写真現像型のものの提案もみられるが、未だ十分な可撓性を付与するまでには至っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、今日のプリント回路の高密度化に対応し得る微細な画像を活性エネルギー線に対する感光性に優れ、露光及び有機溶剤、水又は希アルカリ水溶液による現像により形成できると共に、後硬化（ポストキュア）工程で熱硬化させて得られる硬化膜が可撓性に富み、はんだ耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性、耐酸性及び耐水性等に優れた皮膜を形成するような有機溶剤、水又は

アルカリ現像型の特にフレキシブルプリント配線板用レジストインキに適する樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

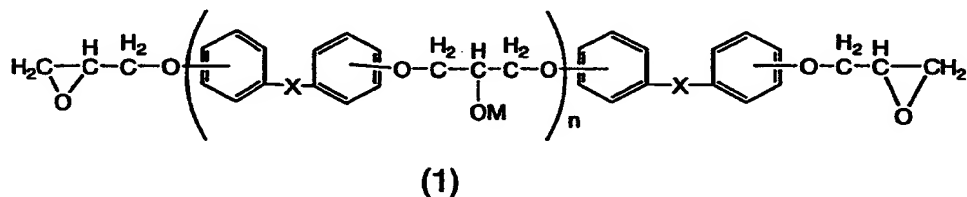
本発明者は、前記のような課題を解決するために、特定の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（A）とウレタンオリゴマー（B）を含有した樹脂組成物を使用することにより前記課題を達成出来ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。即ち、本発明によれば、

（1）1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（a）とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物（b）と多塩基酸無水物（c-1）との反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（A）及び、ポリオール化合物（d）と分子中に少なくとも2個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物（c-2）とポリイソシアネート化合物（e）とエチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物（f）を反応させて得られるウレタンオリゴマー（B）を含有する樹脂組成物、

（2）1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（a）が式（1）

【0006】

【化3】

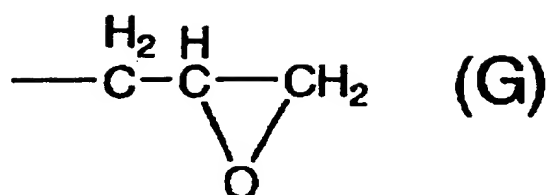


【0007】

（式（1）中、Xは $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ であり、nは1以上の整数であり、Mは水素原子又は下記式（G）を示す。

【0008】

【化 4】



【0009】

但し、nが1の場合Mは式（G）を示し、nが1より大きい場合、Mの少なくとも1個は式（G）を示し残りは水素原子を示す。）

で表されるエポキシ樹脂（a）である（1）記載の樹脂組成物、

（3）ウレタンオリゴマー（B）の構成成分である分子中に少なくとも2個の無水物基を有する多塩基酸無水物（c-2）の酸価が200～1500mg KOH/gである上記（1）または（2）記載の樹脂組成物、

（4）ウレタンオリゴマー（B）の重量平均分子量が、1,000～100,000である上記（1）ないし（3）のいずれか1項に記載の樹脂組成物、

（5）ウレタンオリゴマー（B）の酸価が1～200mg KOH/gである上記（1）ないし（4）のいずれか1項に記載の樹脂組成物、

【0010】

（6）反応性希釈剤（C）を含有する上記（1）ないし（5）のいずれか1項に記載の樹脂組成物、

（7）光重合開始剤（D）を含有する上記（1）ないし（6）のいずれか1項に記載の樹脂組成物、

（8）熱硬化成分（E）を含有する上記（1）ないし（7）のいずれか1項に記載の樹脂組成物、

（9）プリント配線板のソルダーレジスト用または層間絶縁層用である上記（1）ないし（8）のいずれか1項に記載の樹脂組成物、

（10）上記（1）ないし（9）のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物、

（11）上記（10）に記載の硬化物の層を有する物品、

（12）プリント配線板である（11）に記載の物品、

に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の樹脂組成物は、上記の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（A）と上記のウレタンオリゴマー（B）との混合物である。ここで使用される不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（A）の酸価（mg/KOH/g）は、70～150が好ましく、特に好ましくは80～120である。また、ウレタンオリゴマー（B）の分子量は、重量平均分子量として、1000～100,000が好ましく、またその酸価は1～200mg KOH/gが好ましい。

【0012】

本発明で用いられる不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（A）は前記したように1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（a）とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物（b）と多塩基酸無水物（c-1）との反応生成物である。

【0013】

1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（a）としては、例えば上記一般式（1）で示されるエポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビキレノール型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル類；3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3,4-エポキシシクロヘキサンなどの脂環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンなどのグリシジルアミン類；トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられるが、一般式（1）で示されるエポキシ樹脂が好ましい。なお、一般式（1）における

n はエポキシ当量から計算される。

【0014】

一般式(1)で示されるエポキシ樹脂(a)は、一般式(1)において、Mが水素原子である原料エポキシ化合物のアルコール性水酸基とエピクロルヒドリン等のエピハロヒドリンを反応させることにより得ることができる。原料エポキシ化合物は市販されており、例えばエピコートシリーズ(エピコート1009、1031:油化シェルエポキシ(株)製)、エピクロンシリーズ(エピクロンN-3050、N-7050:大日本インキ化学工業(株)製)、DERシリーズ(DER-642U、DER-673MF:ダウケミカル(株)製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、YDFシリーズ(YDF-2004、2007:東都化成(株)製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂等があげられる。

【0015】

原料エポキシ化合物とエピハロヒドリンの反応は、好ましくはジメチルスルホキシドの存在下に、行われる。エピハロヒドリンの使用量は、原料エポキシ化合物におけるアルコール性水酸基1当量に対して1当量以上使用すれば良い。しかしながらアルコール性水酸基1当量に対して1.5当量を超えると増量した効果はほとんどなくなる一方、容積効率が悪くなる。

【0016】

反応を行う際に、アルカリ金属水酸化物を使用する。アルカリ金属水酸化物としては、例えば苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化リチウム、水酸化カルシウムなどが使用できるが苛性ソーダが好ましい。アルカリ金属水酸化物の使用量は、式(2)で表される化合物のエポキシ化したいアルコール水酸基1当量に対してほぼ1当量使用すれば良い。式(2)で表される化合物のアルコール性水酸基を全量エポキシ化する場合は過剰に使用しても構わないが、アルコール性水酸基1当量に対して2当量を超えると若干高分子化が起こる傾向にある。

【0017】

反応温度は、30~100℃が好ましい。反応温度が30℃未満であると反応が遅くなり長時間の反応が必要となる。反応温度が100℃を超えると副反応が多く起こり好ましくない。

【0018】

反応終了後、過剰のエピハロヒドリン及びジメチルスルホキシドを減圧下留去した後、有機溶剤に生成樹脂を溶解させアルカリ金属水酸化物で脱ハロゲン化水素反応を行うこともできる。

【0019】

エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) としては、例えば、(メタ) アクリル酸、アクリル酸ダイマー、などが挙げられ、なかでも (メタ) アクリル酸が好ましい。

【0020】

前記、エポキシ樹脂 (a) とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸 (b) を反応させ、エポキシ (メタ) アクリレート化合物を得る。エポキシ樹脂のエポキシ基の1当量に対して (b) 成分の総量のカルボキシル基の0.3~1.2当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは、0.9~1.05当量である。

【0021】

反応時又は反応後に、希釈溶剤として、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等の溶剤類の1種又は2種以上を加えてもよい。

【0022】

又、反応時又は反応後に、下記の反応性希釈剤 (C) の1種又は2種以上を使用することができる。

【0023】

更に、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルメチルアミン、メチルトリエチルアンモニ

ウムクロライド、トリフェニルスチピン、トリフェニルホスフィン等があげられる。その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは、0.1～10重量%、特に好ましくは、0.3～5重量%である。

【0024】

反応中、エチレン性不飽和基の重合を防止するために、重合防止剤を使用することが好ましい。重合防止剤としては、例えばメトキノ、ハイドロキノ、メチルハイドロキノ、フェノチアジン等があげられる。その使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは、0.01～1重量%、特に好ましくは0.05～0.5重量%である。反応温度は、60～150℃、特に好ましくは80～120℃である。又、反応時間は好ましくは5～60時間である。

【0025】

次いで、多塩基酸無水物(c-1)を反応させる。多塩基酸無水物(c-1)としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルーテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸等があげられる。その使用量は、前記エポキシ(メタ)アクリレート中の水酸基に対して、水酸基1当量あたり、前記の多塩基酸無水物の好ましくは0.05～1.00当量反応させる。反応温度は、60～150℃、特に好ましくは80～100℃である。

【0026】

本発明で用いられるウレタンオリゴマー(B)は、ポリオール化合物(d)と分子中に少なくとも2個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物(c-2)とポリイソシアネート化合物(e)とエチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物(f)を反応させることにより得ることができる。

【0027】

ポリオール化合物(d)としては、例えばアルキルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、フェノーリックポリオール及び／又は難燃ポリオール等が挙げられる。

【0028】

アルキルポリオールとしては、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0029】

ポリエステルポリオールとしては、縮合型ポリエステルポリオール、付加重合ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。縮合型ポリエステルポリオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 4-ヘキサンジメタノール、ダイマー酸ジオール、ポリエチレングリコール等ジオール化合物と、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸等の有機多塩基酸との縮合反応によって得られ、分子量は100~100, 000が好ましい。

【0030】

付加重合ポリエステルポリオールとしては、ポリカプロラクトンが挙げられ、分子量は100~100, 000が好ましい。ポリカーボネートポリオールはポリオールの直接ホスゲン化、ジフェニルカーボネートによるエステル交換法などによって合成され、分子量は100~100, 000が好ましい。

【0031】

ポリエーテルポリオールとしては、PEG系、PPG系、PTG系ポリオール等が挙げられる。PEG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、エチレンオキシドを付加重合させたもので、分子量は100~100, 000が好ましい。PPG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、プロピレンオキシドを付加重合させたもので、分子量は100~100, 000が好ましい。PTG系ポリオールは、テトラヒドロフランのカチオン重合によって合成され、分子量は100~100, 000が好ましい。

【0032】

上記ポリエーテルポリオール以外のポリエーテルポリオールとしては、ビスフ

エノール A のエチレンキサイド付加物又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられ、分子量は 1 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 が好ましい。

【 0 0 3 3 】

その他のポリオールとして、ヒドロキシル基含有（メタ）アクリル酸エステルとそれ以外の（メタ）アクリル酸エステルの共重合物である（メタ）アクリルポリオール、ブタジエンの共重合物で末端にヒドロキシル基を有するホモ又はコポリマーである、ポリブタジエンポリオール、分子内にフェノール分子を含有するフェノーリックポリオール、エポキシポリオール、リン原子、ハロゲン原子等を含有する難燃ポリオール等が挙げられ、分子量は 1 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 が好ましい。これらポリオール化合物は、単独又は 2 種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 3 4 】

分子中に少なくとも 2 個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物（c-2）としては、1 分子中に酸無水物基を 2 つ有する化合物が好ましく、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）等が挙げられ、単独又は 2 種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 3 5 】

ポリイソシアネート化合物（e）としては、2, 4-及び/又は 2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ポリメリック MDI、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、水添 XDI、水添 MDI、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニル）チオフォスフェート等が挙げられる。これらポリイソシアネート化合物は、単独又は 2 種以上を混合して使用することができる。

【0036】

エチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物 (f) としては、例えば 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、グリシドールジ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、グリセロールジアクリレート等の (メタ) アクリレート系ポリヒドロキシ化合物が挙げられ、単独又は 2 種以上を混合して使用することができる。

【0037】

本発明で用いられるウレタンオリゴマー (B) は、例えば以下の様にして調製することができる。まず、ポリオール化合物 (d) と分子中に少なくとも 2 個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物 (c-2) を反応させてカルボキシル基含有末端アルコール化合物を調製し、次いでポリイソシアネート化合物 (e) を反応させてカルボキシル基含有末端イソシアネートウレタンプレポリマーとし、その後エチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物 (f) を反応させる。

【0038】

カルボキシル基含有末端アルコール化合物は、ポリオール化合物 (d) の水酸基 1 当量に対して、分子中に少なくとも 2 個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物 (c-2) の 0.5~0.99 当量 (酸無水物当量として) 反応させるのが好ましい。このエステル化反応の反応温度は 60~150℃、反応時間は 1~10 時間が好ましい。又、反応触媒としてトリエチルアミン等のアミン化合物を 0.1~5% 添加してもよい。

【0039】

次いで、カルボキシル基含有末端アルコール化合物にポリイソシアネート化合物 (e) を反応させプレポリマーを得る。前記カルボキシル基含有末端アルコール化合物の水酸基 1 当量に対して、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基は 1.1~2.1 当量反応させるのが好ましい。プレポリマー化反応の反応温度は、通常、常温~100℃、好ましくは 50~90℃である。

【0040】

この様にして得られた末端イソシアネートウレタンプレポリマーのイソシアネ

ート基 1 当量に対して、エチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物 (f) の水酸基の 0.9~1.5 当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは 1.0~1.1 当量である。反応温度は、通常、常温~100℃、好ましくは 50~90℃である。この反応中にラジカル重合によるゲル化を防ぐために、通常、50~2000 ppm のヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、p-メトキシフェノール、p-ベンゾキノン等の重合禁止剤を添加するのが好ましい。これら水酸基とイソシアネート基の反応は無触媒で進行するが、例えば、トリエチルアミン、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズジアセテート等の触媒を添加しても良い。なお、この反応時に上記の希釈溶剤や下記の反応性希釈剤 (C) を加えてもよい。

【0041】

本発明の樹脂組成物に含まれる (A) 及び (B) 成分の量は、(A) + (B) 合計で組成物中 10~80 重量%が好ましく、特に 20~70 重量%が好ましく、又、(A) と (B) の使用割合は、(A) が 1~99 重量%、(B) が 1~9 重量%が好ましい。

【0042】

本発明では、反応性希釈剤 (C) を使用しても良い。反応性希釈剤 (C) としては、例えばカルピトール (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ及びペンタ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、上記エチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物 (f) と上記多塩基酸無水物 (c-1) との反応物等があげられる。その使用量は、前記 (A) + (B) 成分 100 重量部に対して 20~300 重量部、好ましくは 30~250 重量部となる割合が適当である。

【0043】

本発明では、光重合開始剤 (D) を使用しても良い。光重合開始剤 (D) としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイ

ン類；アセトフェノン、2，2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2，2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1，1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2，4-ジエチルチオキサントキン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4，4-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

【0044】

これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、N，N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N，N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することができる。

【0045】

光重合開始剤(D)の使用量は、(A)成分と(B)成分と(C)成分の総重量100重量部に対して0.5～20重量部、好ましくは2～15重量部となる割合が好ましい。

【0046】

本発明は、上述した各成分に更に硬化系成分として、熱硬化成分(E)を用いることが好ましく、これを用いることにより、半田耐熱性や電気特性に優れたプリント配線板用材料とすることができる。本発明で用いる熱硬化成分(E)としては、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)とウレタンオリゴマー(B)と熱硬化する官能基を分子中に有するものであればよく、特に特定されるものではない。

いが、例えば、エポキシ樹脂、メラミン化合物、尿素化合物、オキサゾリン化合物、フェノール化合物などを挙げる事ができる。エポキシ樹脂としては、具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビクレノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル類；3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3，4-エポキシシクロヘキサンなどの脂環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンなどのグリシジルアミン類；トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。なかでも、融点が50℃以上のエポキシ樹脂が乾燥後タックのない光重合性皮膜を形成することができ好ましい。

【0047】

メラミン化合物としては、メラミン、メラミンとホルマリンとの重縮合物であるメラミン樹脂が挙げられる。尿素化合物としては、尿素、尿素とホルマリンの重縮合物である尿素樹脂などが挙げられる。

【0048】

オキサゾリン化合物としては、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2，5-ジメチル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-フェニル-2-オキサゾリン、2，4-ジフェニルオキサゾリン等が挙げられる。

【0049】

フェノール化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール、キレノール、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ピロガロール、レゾールなどが挙げられる。

【0050】

これらの熱硬化成分（E）の中でも特に（A）及び（B）成分中のカルボキシル基との反応性に優れ、かつ銅との密着性も良好である点からエポキシ樹脂が好ましい。

【0051】

上記熱硬化成分（E）の使用量の好適な範囲は、通常、前記（A）及び（B）成分中のカルボキシル基1個当り、該熱硬化成分（E）の官能基が0.2～3.0当量となる割合である。なかでもプリント配線板にした際の半田耐熱性や電気特性に優れる点から1.0～1.5当量となる割合が好ましい。

【0052】

また、上記熱硬化成分（E）としてエポキシ樹脂を使用する場合は、前記（A）及び（B）成分中のカルボキシル基との反応を促進するためにエポキシ樹脂の硬化促進剤を用いることが好ましい。エポキシ樹脂の硬化促進剤としては具体的には、2-メチルイミダゾール、2-エチル-3-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、等のイミダゾール化合物；メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、エチルジアミノトリアジン、2,4-ジアミノトリアジン、2,4-ジアミノ-6-トリルトリアジン、2,4-ジアミノ-6-キシリルトリアジン等のトリアジン誘導体；トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルオクチルアミン、ピリジン、m-アミノフェノール等の三級アミン類；ポリフェノール類などが挙げられる。これらの硬化促進剤は単独または併用して使用する事が出来る。

【0053】

さらに、本発明では、前記した不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（A）、ウレタンオリゴマー（B）、希釈剤（C）、光重合開始剤（D）及び熱硬化成分（E）に、さらに必要に応じて各種の添加剤、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、アエロジルなどのチキソトロピー付与剤；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着

色剤、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤；ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁止剤などを組成物の諸性能を高める目的で添加することが出来る。

【0054】

なお、前記のような（E）成分は、予め前記、樹脂組成物に混合してもよいが、プリント回路板への塗布前に混合して用いるのが好ましい。すなわち、前記、（A）及び（B）成分を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と、前記（E）成分を主体とした硬化剤溶液の二液型に配合し、使用に際してこれらを混合して用いることが好ましい。

【0055】

本発明の樹脂組成物は、液状で電子部品の層間の絶縁材として、またプリント基板用のソルダーレジスト等のレジストインキとして有用である他、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

【0056】

本発明の硬化物は、紫外線等のエネルギー線照射により上記の本発明の樹脂組成物を硬化させたものである。紫外線等のエネルギー線照射による硬化は常法により行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー（エキシマーレーザー等）等の紫外線発生装置を用いればよい。本発明の樹脂組成物の硬化物は、例えば永久レジストやビルドアップ工法用の層間絶縁材としてプリント基板のような電気・電子部品に利用される。この硬化物層の膜厚は0.5～160 μ m程度で、1～60 μ m程度が好ましい。

【0057】

本発明のプリント配線板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により5～160 μ mの膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を60～110℃、好ましくは60～100℃の温度で乾燥させることにより、タックフリーの塗膜が形成できる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを塗膜

に直接に接触させ（又は接触しない状態で塗膜の上に置く）、紫外線を $10 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$ 程度の強さで照射し、未露光部分を後述する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じてさらに紫外線を照射し、次いで $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $140 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理をすることにより、可撓性に優れ、レジスト膜の耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、電気特性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

【0058】

上記、現像に使用される有機溶剤としては、例えばトリクロロエタン等のハロゲン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等の溶剤類、水、アルカリ水溶液としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。また、光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプまたはメタルハライドランプなどが適当である。その他、レーザー光線なども露光用活性光として利用できる。

【0059】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、以下において「部」とあるのは、特に断りのない限り「重量部」を示す。

【0060】

（不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（A）の合成例）

合成例 1

前記、一般式(2)においてXが $-\text{CH}_2-$ 、平均の重合度 n が6.2であるビスフェノールF型エポキシ化合物(エポキシ当量 950 g/eq 、軟化点 85°C)380部とエピクロルヒドリン925部をジメチルスルホキシド462.5部に溶解させた後、攪拌下で 70°C で98.5%NaOH60.9部(1.5モル)を100分かけて添加した。添加後さらに 70°C で3時間反応を行った。反応終了後、水250部を加え水洗を行った。油水分離後、油層よりジメチルスルホキシドの大半及び過剰の未反応エピクロルヒドリンを減圧下に蒸留回収し、次いでジメチルスルホキシドを留去し、副生塩を含む反応生成物をメチルイソブチルケトン750部に溶解させ、更に30%NaOH10部を加え、 70°C で1時間反応させた。反応終了後、水200部で2回水洗を行った。油水分離後、油層よりメチルイソブチルケトンを蒸留回収して、エポキシ当量 310 g/eq 、軟化点

69°C のエポキシ樹脂(a)を得た。得られたエポキシ樹脂(a)は、エポキシ当量から計算すると、前記出発物質ビスフェノールF型エポキシ化合物におけるアルコール性水酸基6.2個のうち約5個がエポキシ化されたものであった。このエポキシ樹脂(a)310部及びカルピトールアセテート251部を仕込み、 90°C に加熱攪拌し、溶解した。得られた溶液を 60°C まで冷却し、アクリル酸60部、ダイマー酸(酸価(mg KOH/g)= 196)97部、メチルヒドロキノン0.8部、トリフェニルホスフィン2.5部を加え、 80°C で加温溶解し、 98°C で35時間反応させ、酸価が 0.5 mg KOH/g 、固形分が65%であるエポキシアクリレートを得た。

次いで、このエポキシアクリレート718.5部、無水コハク酸100部、カルピトールアセテート54部を仕込み、 90°C で6時間反応し、固形分酸価が 9 mg KOH/g 、固形分が65%である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A-1)を得た。

【0061】

(ウレタン(メタ)アクリレート(B)の合成例)

合成例2

かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、ポリテトラメチレングリコール(水酸基価; 129 mg KOH/g 、分子量; 870) 1740 g 、無水ピ

ロメリット酸（酸価；1011mg KOH/g）218.8g、トリエチルアミン6gを仕込み、85℃で10時間反応し、水酸基価；57mg KOH/g、酸価；57mg KOH/gの、カルボキシル基含有末端アルコール化合物を得た。次いで、トリレンジイソシアネート348.4gを仕込み、イソシアネート基濃度が1.82%になるまで、85℃で約15時間反応させた。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート239.2g、メトキシフェノール1.3gを仕込み85℃で約10時間反応させ、イソシアネート濃度が0.3%になったところで反応を終了し、重量平均分子量が約6000（GPC法による）で酸価が44mg KOH/gのウレタンオリゴマー（B-1）を得た。

【0062】

実施例1～12、比較例1～4

前記合成例1、2樹脂で得られた（A-1）、（B-1）を表1に示す配合割合で混合し、次いで、光重合開始剤（D）（チバ・ガイギー社製、イルガキュアー907：2-メチル-1-[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン10部、及びジエチルチオキサントン1.2部）、反応性希釈剤（C）（日本化薬（株）製、KAYARADDPHA；ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート混合物）16部、充填剤（微粉シリカ）10部、エポキシ硬化促進剤（メラミン）1.2部、シリコン系消泡剤（信越化学工業社製、KS-66）1.0部を表1に示す組み合わせで配合し、三本ロールミルを用いて混練して主剤（配合成分（XA-1）～（XA-3）、及び（XX-1））を調製した。一方、表2に示す割合で熱硬化成分（E）（エポキシ樹脂）を硬化剤として用いた（配合成分（H-1）～（H-4））。使用に際しては、上記主剤と硬化剤を表3に示す組合せて混合してソルダーレジスト組成物を調製した。

【0063】

表1 配合成分

主剤	XA-1	XA-2	XA-3	XX-1
A-1	108	123	131	154
B-1	30	20	15	

【0064】

表2 配合成分（重量部）

		H-1	H-2	H-3	H-4
エピコート1001	*1	66	30		
YR-528	*2		20		
YX-4000	*3			30	
DEN-438	*4				30

【0065】

注)

*1 ; エピコート1001 : 油化シェルエポキシ社製、ビスフェノールAエポキシ樹脂（カルビトールアセテート含有、固形分濃度75%）

*2 ; YR-528 : 東都化成（株）製、ゴム変性エポキシ樹脂

*3 ; YX-4000 : 油化シェルエポキシ社製、ビスフェノール型エポキシ樹脂

*4 ; DEN-438 : ダウケミカル社製、フェノールノボラックエポキシ樹脂

【0066】

評価方法：得られた各レジスト組成物の評価は、次のようにして行った。即ち、表3に示す各実施例及び比較例のレジスト組成物をスクリーン印刷によりプリント回路基板（イミドフィルムに銅箔を積層したもの）に塗布し、80℃で20分乾燥した。その後、この基板にネガフィルムを当て、所定のパターン通りに露光機を用いて 500 mJ/cm^2 の積算露光量で紫外線を照射し、有機溶剤又は1wt% Na_2CO_3 水溶液で現像を行い、さらに150℃で50分熱硬化して試験基板を作製した。得られた試験基板について、アルカリ現像性、はんだ耐熱性、可撓性、耐熱劣化性、及び無電解金メッキ耐性の特性評価を行った。その結果を表3に示す。なお、評価方法及び評価基準は、次の通りである。

【0067】

（1）現像性：80℃で60分間塗膜の乾燥を行い、30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液でのスプレー現像による現像性を評価した。

○・・・目視により残留物無し。

×・・・・目視により残留物有り。

【0068】

(2) はんだ耐熱性：試験基板にロジン系フラックスを塗布して260℃の溶融はんだに10秒間浸漬した後、セロハン粘着テープで剥離したときの硬化膜の状態で判定した。

○・・・・異常なし。

×・・・・剥離あり。

【0069】

(3) 可撓性：試験基板を180度べた折り曲げ時の状態で判断した。

○・・・・亀裂無し。

△・・・・やや亀裂有り。

×・・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

【0070】

(4) 耐熱劣化性：試験基板を125℃で5日間放置した後、180度べた折り曲げ時の状態で判断した。

○・・・・亀裂無し。

△・・・・やや亀裂有り。

×・・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

【0071】

(5) 無電解金メッキ耐性：以下のように試験基板に金メッキを行った後、セロハン粘着テープで剥離したときの状態で判定した。

○・・・・異常無し。

△・・・・若干剥離あり。

×・・・・剥離なし。

【0072】

無電解金メッキ方法：試験基板を30℃の酸性脱脂液（（株）日本マクダーミッド製、Metex L-5Bの20Vol％水溶液）に3分間浸漬して脱脂し、次いで流水中に3分間浸漬して水洗した。次に試験基板を14.3wt％過硫酸アンモン水溶液に室温で3分間浸漬し、ソフトエッチを行い、次いで流水中に

3分間浸漬して水洗した。10V、0.1%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒～1分間浸漬して水洗した。次いで試験基板を30℃の触媒液（（株）メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10V、0.1%水溶液）に7分間浸漬し、触媒付与を行った後、流水中に3分間浸漬して水洗した。触媒付与を行った試験基板を、85℃のニッケルメッキ液の20V、0.1%水溶液、pH4.6）に20分間浸漬して、無電解ニッケルメッキを行った。10V、0.1%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒～1分間浸漬して水洗した。次いで、試験基板を95℃の金メッキ液（（株）メルテックス製、オウロレクトロレスUP15V、0.1%とシアン化金カリウム3V、0.1%の水溶液、pH6）に10分間浸漬して無電解金メッキを行った後、流水中に3分間浸漬して水洗し、また60℃の温水に3分間浸漬して湯洗した。十分に水洗後、水をよく切り、乾燥し、無電解金メッキした試験基板を得た。

【0073】

表 3-1

実施例

	1	2	3	4
(X) 成分	XA-1	XA-1	XA-1	XA-1
(H) 成分	H-1	H-2	H-3	H-4
現像性	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○
可撓性	○	○	○	○
耐熱劣化性	○	○	○	○
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○

【0074】

表 3-2

実施例

	5	6	7	8
(X) 成分	XA-2	XA-2	XA-2	XA-2
(H) 成分	H-1	H-2	H-3	H-4

現像性	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○
可撓性	○	○	○	○
耐熱劣化性	○	○	○	○
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○

【0075】

表 3-3

実施例

	9	10	11	12
(X) 成分	XA-3	XA-3	XA-3	XA-3
(H) 成分	H-1	H-2	H-3	H-4
現像性	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○
可撓性	○	○	○	○
耐熱劣化性	○	○	○	○
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○

【0076】

表 3-4

比較例

	1	2	3	4
(X) 成分	XX-1	XX-1	XX-1	XX-1
(H) 成分	H-1	H-2	H-3	H-4
現像性	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○
可撓性	△	△	×	×
耐熱劣化性	△	△	×	×
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○

【0077】

表 3 に示す結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物は良好なアルカリ現

像性を示し、又ハンダ耐熱性、可撓性、耐熱劣化性及び無電解金メッキ性に優れた硬化膜を与える。

【 0 0 7 8 】

【発明の効果】

本発明により、硬化物の可撓性や半田耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性に優れ、有機溶剤又は希アルカリ溶液で現像ができ、ソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する樹脂組成物が得られた。この樹脂組成物は、プリント配線板、特にフレキシブルプリント配線板のソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する

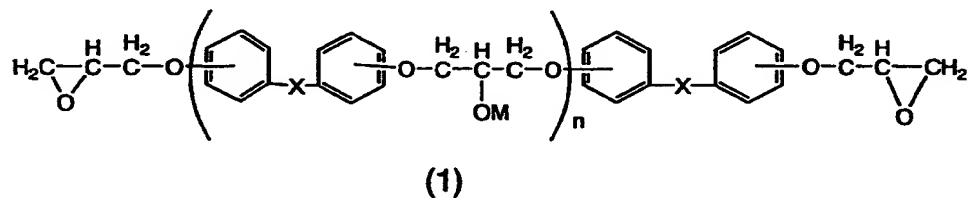
【書類名】要約書

【要約】

【課題】硬化物の可撓性や半田耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性に優れ、有機溶剤又は希アルカリ溶液で現像ができ、ソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する樹脂組成物を提供する。

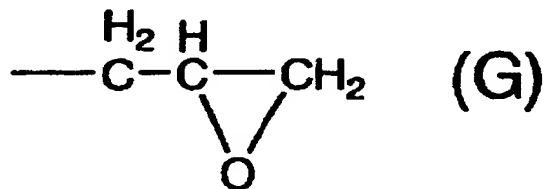
【解決手段】式(1)

【化1】



(式(1)中、Xは $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ であり、nは1以上の整数であり、Mは水素原子又は下記式(G)を示す。

【化2】



但し、nが1の場合、Mは式(G)を示し、nが2以上の場合、Mは少なくとも1個は式(G)を示す。

で表されるエポキシ樹脂(a)とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)と多塩基酸無水物(c-1)との反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)及び、

ポリオール化合物(d)と分子中に少なくとも2個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物(c-2)とポリイソシアネート化合物(e)とエチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物(f)を反応させて得られるウレタンオリゴマー(B)を含有する樹脂組成物。

特平 11-096195

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第096195号
受付番号	59900313459
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年 4月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 4月 2日
-------	-------------

特平 11-096195

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004086]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

氏 名 日本化薬株式会社